

Verfahren zur Aufarbeitung von 1,1,2,2-Tetramethoxyethan und Glyoxaldimethyl-acetal enthaltenden Zusammensetzungen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur destillativen Aufarbeitung einer wässrigen Zusammensetzung, die 1,1,2,2-Tetramethoxyethan, Glyoxaldimethylacetal und Methanol enthält. Diese wässrigen Zusammensetzungen werden im Allgemeinen als Reaktionsaustrag bei Verfahren zur Herstellung von Mono- oder Diacetalen des 10 Glyoxals erhalten.

Monoacetale (z. B. Glyoxaldimethylacetal) und Diacetale des Glyoxals (z. B. 1,1,2,2-Tetramethoxyethan) sind wichtige Zwischenprodukte in der organischen Synthese.

15

Es ist allgemein bekannt, dass Mono- bzw. Diacetale des Glyoxals durch sauer katalysierte Acetalisierung von Glyoxal mit einwertigen Alkoholen R-OH in einer Gleichgewichtsreaktion hergestellt werden können: Die säurekatalysierte Acetalisierung von Glyoxal mit einwertigen Alkoholen ist dabei eine komplexe Reaktion, bei der neben dem Monoacetal und dem Diacetal auch eine Vielzahl von Oligomeren und/oder cyclischen Nebenprodukten gebildet werden können (siehe zum Beispiel J.M. Kliegmann et al. in J. Org. Chem., Vol. 38 (1973), S. 556).

20

Die Umsetzung von Glyoxal mit wassermischbaren Alkoholen, wie beispielsweise in US 2,360,959 beschrieben, liefert zumeist niedrige Ausbeuten an Diacetal. Um die 25 Ausbeute an Diacetal zu erhöhen, muss, um das Gleichgewicht der Reaktion entsprechend zu verschieben, kontinuierlich Wasser aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Diese Entfernung ist insbesondere bei wassermischbaren Alkoholen schwierig auszuführen. GB 359 362 empfiehlt hierfür die Verwendung eines inerten Lösungsmittels als Schleppmittel zur Entfernung von Wasser aus dem Reaktionsgemisch. Die 30 Wahl eines geeigneten Schleppmittels beruht dabei auf seinem Siedepunkt und seinem Siedeverhalten im Reaktionsgemisch. Der Einsatz von Schleppmitteln führt jedoch zu zusätzlichen Kosten.

35

Chastrette et al. beschreiben in Synth. Comm. 1988, 18, Seiten 1343 bis 1348 die Acetalisierung von Glyoxal in Chloroform. Als Katalysator wird dabei, um hohe Ausbeuten an Diacetal bei längerer Reaktionszeit zu erhalten, Zirkonsulfat verwendet. Zusätzlich wird das gesundheitsschädliche Lösungs- bzw. Schleppmittel Chloroform verwendet, was jedoch zu den bereits erwähnten zusätzlichen Kosten führt.

Um aus dem Reaktionsaustrag der Umsetzung von Glyoxal mit Alkoholen Glyoxalmono- bzw. -diacetale in guten Ausbeuten zu gewinnen, sind im Stand der Technik mehrstufige und aufwendige Trennverfahren beschrieben.

5 EP 0 607 722 beschreibt ein Verfahren, bei denen die destillative Aufarbeitung in mindestens 5 Kolonnen und zudem bei verschiedenen Druckstufen durchgeführt wird, um eine wässrige Glyoxaldimethylacetallösung zu gewinnen. In einer ersten Kolonne wird dabei bei Atmosphärendruck der größte Teil des überschüssigen Alkohols entfernt (Schritt 1). Anschließend wird in einer zweiten Kolonne eine wässrige Mischung hergestellt, die den Großteil der Glyoxalacetale enthält (Schritt 2). Aus diesem Gemisch wird das Diacetal nach destillativer Isolierung in einer dritten Kolonne als wässriges Azeotrop (Schritt 3) gewonnen und einem zusätzlichen Reaktor zugeführt, worin es wieder zu Glyoxal und Methanol zurückgespalten wird. Nach Abtrennung des Alkohols aus dieser Lösung in einer vierten Kolonne (Schritt 5) wird das Glyoxal dem Reaktor wieder zugeführt, nachdem in einer weiteren fünften Kolonne die Glyoxalkonzentration auf 70 % erhöht worden ist (Schritt 6). Das während dieser Destillation anfallende Sumpfprodukt enthält das Monoacetal und kann in einer weiteren Apparatur auf die gewünschte Konzentration aufkonzentriert werden (Schritt 4).

10 EP 0 847 976 A1 beschreibt eine mehrstufige destillative Aufarbeitung eines ähnlichen Austrages, wobei zuerst der überschüssige Alkohol abgetrennt wird (Schritt 1), dann unter Wasserzugabe das Diacetal als wässriges Homoazeotrop gewonnen wird (Schritt 2) und dieses durch eine Schleppmitteldestillation isoliert (Schritt 5) und in den Prozess zurückgeführt wird. Das Monoacetal wird anschließend durch eine Wasserdampfdestillation und eine anschließende fraktionierte Destillation gewonnen (Schritte 3 und 4) und die anfallenden Destillationsrückstände werden zurückgeführt.

15

Beiden letztgenannten Verfahren ist zudem gemeinsam, dass als Edukt aufkonzentrierte Glyoxallösungen eingesetzt werden, da handelsübliche Glyoxallösungen lediglich einen Glyoxalgehalt von ungefähr 40 % aufweisen und bei deren Verwendung geringere Ausbeuten erzielt werden. Methoden zur Einengung dieser Lösung sind bekannt und beispielsweise in der EP 1 300 383 A2 beschrieben. Allerdings sind zur Aufkonzentration der handelsüblichen Glyoxallösungen zusätzliche Apparaturen notwendig.

20

35 Die Verfahren des Standes der Technik implizieren somit auf aufwendige Anlagen, Aufbauten mit hohen Investitionskosten bei der Anschaffung und einen großen Energiebedarf.

40 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist somit die Bereitstellung eines Verfahrens zur Aufarbeitung von wässrigen Zusammensetzungen, die 1,1,2,2-Tetramethoxyethan,

Glyoxaldimethylacetal und Methanol enthalten, welches durch geeignete Verfahrensausgestaltung mit geringem apparativen Aufwand die entsprechenden Reimporte liefern kann.

5 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird durch ein Verfahren zur destillativen Aufarbeitung einer wässrigen Zusammensetzung, die 1,1,2,2-Tetramethoxyethan, Glyoxaldimethylacetal und Methanol enthält, gelöst.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass die Aufarbeitung 10 der Zusammensetzung unter Ausbildung von mindestens einer Leichtsiederfraktion, mindestens einer Mittelsiederfraktion und mindestens einer Hochsiederfraktion in einer Trennwandkolonne erfolgt, in der eine Trennwand in Kolonnenlängsrichtung unter Ausbildung eines oberen gemeinsamen Kolonnenbereiches, eines unteren gemeinsamen Kolonnenbereiches, eines Zulaufteils mit Verstärkungsteil und Abtriebsteil sowie 15 eines Entnahmeteils mit Verstärkungsteil und Abtriebsteil angeordnet ist, wobei die Trennwand zwischen dem oberen und dem unteren gemeinsamen Kolonnenbereich angeordnet ist und die wässrige Zusammensetzung in den mittleren Bereich des Zulaufteils zugeführt wird, mindestens eine Mittelsiederfraktion enthaltend wässriges 1,1,2,2-Tetramethoxyethan als Seitenabzug aus dem mittleren Bereich des Entnahmesteils, mindestens eine Hochsiederfraktion enthaltend Glyoxaldimethylacetal aus dem 20 unteren gemeinsamen Kolonnenbereich und mindestens eine Leichtsiederfraktion enthaltend Methanol aus dem oberen gemeinsamen Kolonnenbereich gewonnen wird.

Wässrige Zusammensetzung

25 Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte wässrige Zusammensetzung weist vorzugsweise einen oder mehrere der folgenden Gehalte auf, deren Summe 100 Gew.-% nicht übersteigt:

30 - 8 bis 28 Gew.-% 1,1,2,2-Tetramethoxyethan,
- 2 bis 12 Gew.-% Glyoxaldimethylacetal,
- 40 bis 80 Gew.-% Methanol und
35 - 5 bis 18 Gew.-% Wasser.

Falls durch das erfindungsgemäße Verfahren aus der wässrigen Zusammensetzung 1,1,2,2-Tetramethoxyethan gewonnen werden soll, so weist die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte wässrige Zusammensetzung vorzugsweise einen oder mehrere der folgenden Gehalte auf, deren Summe 100 Gew.-% nicht übersteigt:

40 - 12 bis 16 Gew.-% 1,1,2,2-Tetramethoxyethan,

- 2 bis 8 Gew.-% Glyoxaldimethylacetal,
- 60 bis 80 Gew.-% Methanol und
- 5 - 5 bis 12 Gew.-% Wasser.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die wässrige Zusammensetzung, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird, zusätzlich 0 bis 4 Gew.-% Glyoxal.

10

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte wässrige Zusammensetzung kann zusätzlich weitere Verbindungen enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 2,3-Dimethoxy-1,4-dioxan und 2-(Dimethoxymethyl)-1,3-dioxolan.

15

Falls in der wässrigen Zusammensetzung 2,3-Dimethoxy-1,4-dioxan enthalten ist, so beträgt sein Gehalt in der wässrigen Zusammensetzung vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 5 Gew.-%. Falls in der wässrigen Zusammensetzung 2-(Dimethoxymethyl)-1,3-dioxolan enthalten ist, so beträgt sein Gehalt in der wässrigen Zusammensetzung vorzugsweise 0 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 4 Gew.-%.

20

25

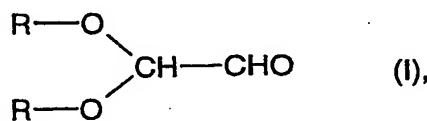
Die wässrige Zusammensetzung, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet wird, wird in einer bevorzugten Ausführungsform durch Verfahren hergestellt, die in der EP 1 300 383 A2 oder der EP 0 847 976 A1 beschrieben sind, deren Offenbarungshalte durch Bezugnahme in die vorliegende Patentanmeldung einbezogen werden.

30

Das Verfahren gemäß EP 1 300 383 A2 dient zur Herstellung von Diacetalen des Glyoxals. Das Verfahren umfasst die Umsetzung von 40 bis 75 gew.-%igem wässrigem Glyoxal mit Methanol in Gegenwart eines sauren Katalysators. Dabei wird eine flüssige Mischung, die zu Beginn der Reaktion Methanol und Glyoxal im Molverhältnis von wenigstens 15 : 1 sowie Wasser in einer Konzentration von nicht mehr als 8 Gew.-% enthält, solange mit dem sauren Katalysator in Kontakt gebracht, bis die Konzentration des gebildeten 1,1,2,2-Tetramethoxyethans in der Reaktionsmischung wenigstens 70 % der Gleichgewichtskonzentration erreicht hat. Dabei werden nicht mehr als 5 Gew.-% des Methanols abdestilliert. Die aus diesem Verfahren hervorgehenden Reaktionsausträge enthalten zumindest 1,1,2,2-Tetramethoxyethan, Glyoxaldimethylacetal, Wasser und Methanol. Vor der Umsetzung wird das wässrige Glyoxal durch Entwässerung vorzugsweise auf einen Gehalt von 60 bis 75 Gew.-% Glyoxal gebracht. Hierdurch werden bessere Ausbeuten bei der Acetalisierung erhalten. Die Entwässerung erfolgt vorzugsweise bei einem Vakuum von 100 bis 200 mbar.

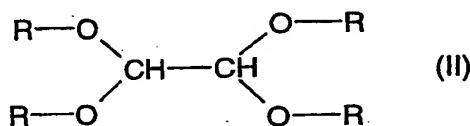
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die wässrige Zusammensetzung, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird, in einem Verfahren gemäß EP 0 847 976 A1 gewonnen. In diesem Verfahren werden Glyoxalmonoacetale der allgemeinen Formel (I)

5



hergestellt, wobei man eine Mischung aus Glyoxal und Glyoxalbisacetalen der allgemeinen Formel (II)

10



in Anwesenheit eines sauren Katalysators mit einem Überschuss eines einwertigen Alkohols R-OH bis zur Erreichung des Reaktionsgleichgewichts umsetzt. Die bei dieser Herstellung verwendete Glyoxallösung liegt vorzugsweise in Form einer wässrigen Lösung vor, wobei man zweckmäßigerweise die üblichen technischen wässrigen Lösungen mit einem Glyoxalgehalt von 20 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-%, verwendet. Die wässrige Glyoxallösung kann aber auch vor ihrer Umsetzung durch Entwässerung auf einen Gehalt von 60 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 65 bis 70 Gew.-%, gebracht werden.

20

Der Rest R in den Formeln I und II leitete sich direkt vom eingesetzten Alkohol der allgemeinen Formel ROH ab und hat somit eine entsprechende Bedeutung. R steht dabei für verzweigtes oder unverzweigtes C₁-C₄-Alkyl- und/oder für verzweigtes oder unverzweigtes C₂-C₄-Alkenyl. C₁-C₄-Alkyl ist z. B. Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl und Butyl. C₂-C₄-Alkenyl ist z. B. Vinyl, Propenyl und Isopropenyl. Besonders bevorzugte Reste für R sind Methyl und Ethyl.

Trennwandkolonne

30

Für die kontinuierliche destillative Zerlegung von Mehrstoffgemischen sind verschiedene Verfahrensvarianten gebräuchlich. Im einfachsten Fall wird das Zulaufgemisch in zwei Fraktionen, eine leichtsiedende Kopffraktion und eine schwiersiedende Sumpffraktion, zerlegt. Bei der Auftrennung von Zulaufgemischen in mehr als zwei Fraktionen müssen nach dieser Verfahrensvariante mehrere Destillationskolonnen eingesetzt werden. Um den apparativen Aufwand zu begrenzen, setzt man bei der Auftrennung

von Vielstoffgemischen nach Möglichkeit Kolonnen mit flüssigen oder dampfförmigen Seitenabzügen ein. Die Anwendungsmöglichkeit von Destillationskolonnen mit Seitenabzügen ist jedoch dadurch stark eingeschränkt, dass die an den Seitenabzugsstellen entnommenen Produkte nie völlig rein sind. Bei Seitenentnahmen im Verstärkungsteil, 5 die üblicherweise in flüssiger Form erfolgen, enthält das Seitenprodukt noch Anteile an leichtsiedenden Komponenten, die über Kopf abgetrennt werden sollen. Entsprechendes gilt für Seitenentnahmen im Abtriebsteil, die meist dampfförmig erfolgen und bei denen das Seitenprodukt noch Hochsiederanteile aufweist. Die Verwendung von konventionellen Seitenabzugskolonnen ist daher auf Fälle begrenzt, in denen verunreinigte 10 Seitenprodukte zulässig sind.

Eine Abhilfemöglichkeit bieten so genannte Trennwandkolonnen, die beispielsweise in EP-A 0 122 367 beschrieben sind. Trennwandkolonnen sind Destillationskolonnen mit senkrechten Trennwänden, die in Teilbereichen eine Quervermischung von Flüssigkeits- 15 und Brüdenströmen verhindern. Die Trennwand, die vorzugsweise aus einem Blech besteht, unterteilt die Kolonne in Längsrichtung in deren mittlerem Bereich in einen Zulaufteil und in einen Entnahmeteil.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Trennwandkolonne weist somit eine 20 in Kolonnenlängsrichtung ausgerichtete den Kolonneninnenraum in die folgenden Teilbereiche unterteilende Trennwand auf: einen oberen gemeinsamen Kolonnenbereich, einen unteren gemeinsamen Kolonnenbereich sowie ein Zulaufteil und ein Entnahmeteil, jeweils mit Verstärkungsteil und Abtriebsteil. Das aufzutrennende Gemisch wird im Bereich des Zulaufteils aufgegeben, mindestens eine Hochsiederfraktion wird aus dem 25 Kolonnensumpf, mindestens eine Leichtsiederfraktion über den Kolonnenkopf und eine Mittelsiederfraktion aus dem Bereich des Entnahmeteils entnommen. Bezüglich der Anordnung der Bereiche in der Trennwandkolonne wird auf die DE 101 00 552 A1 verwiesen, deren Offenbarungsgehalt hiermit durch Bezugnahme in die vorliegende Patentanmeldung einbezogen wird.

30 Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Trennwandkolonne ist vorzugsweise dadurch gekennzeichnet, dass

- der obere gemeinsame Teilbereich 5 bis 50 %, vorzugsweise 15 bis 30 %, der Gesamtzahl der theoretischen Trennstufen der Trennwandkolonne aufweist,
- der Verstärkungsteil des Zulaufteils 5 bis 50 %, vorzugsweise 15 bis 30 %, der Gesamtzahl der theoretischen Trennstufen der Trennwandkolonne aufweist,
- der Abtriebsteil des Zulaufteils 5 bis 50 %, vorzugsweise 15 bis 30 %, der Gesamtzahl der theoretischen Trennstufen der Trennwandkolonne aufweist,

- der Abtriebsteil des Entnahmeteils 5 bis 50 %, vorzugsweise 15 bis 30 %, der Gesamtzahl der theoretischen Trennstufen der Trennwandkolonne aufweist,

5 - der Verstärkungsteil des Entnahmeteils 5 bis 50 %, vorzugsweise 15 bis 30 %, der Gesamtzahl der theoretischen Trennstufen der Trennwandkolonne aufweist und

- der untere gemeinsame Teil 5 bis 50 %, vorzugsweise 15 bis 30 %, der Gesamtzahl der theoretischen Trennstufen der Trennwandkolonne aufweist,

10 wobei die Gesamtzahl der theoretischen Trennwandstufen der Trennwandkolonne 100 % beträgt. Vorzugsweise ist also vorgesehen, dass die theoretischen Trennstufen der Trennwandkolonne so auf die einzelnen Kolonnenbereiche aufgeteilt sind, dass diese jeweils 5 bis 50 % der Gesamtzahl der theoretischen Trennstufen der Trennwandkolonne aufweisen. Das Zulaufteil und das Entnahmeteil bilden dabei den mittleren Bereich der Trennwandkolonne.

15 Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Trennwandkolonne weist vorzugsweise 30 bis 120, besonders bevorzugt 50 bis 100, ganz besonders bevorzugt 60 bis 80, theoretische Trennstufen auf.

20 Der Betriebsdruck der Trennwandkolonne beträgt im erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise 300 bis 1500 mbar, besonders bevorzugt 400 bis 600 mbar.

25 Die Summe der Anzahl der theoretischen Trennstufen des Abtriebs- und Verstärkungsteils im Zulaufteil beträgt in der in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Trennwandkolonne vorzugsweise 80 bis 110 %, besonders bevorzugt 90 bis 100 %, der Summe der Anzahl der Trennstufen des Abtriebs- und Verstärkungsteils im Entnahmeteil.

30 Die Trennwandkolonne kann in den Abtriebs- und/oder Verstärkungsteilen des Zulauf- und/oder Entnahmeteils oder in Teilen davon mit geordneten Packungen oder Füllkörpern bestückt sein. Darüber hinaus ist es möglich, dass die Trennwand in diesen Teilbereichen wärmeisolierend ausgebildet ist.

35 Es ist auch möglich, die Trennwand in Form von lose gesteckten und adäquat abgedichteten Teilsegmenten auszustalten. In diesem Fall ist die Trennwand nicht in die Kolonne eingeschweißt. Dieses führt zu einer weiteren Kostensenkung bei der Herstellung und Montage von Trennwandkolonnen.

40 Besonders vorteilhaft kann die lose Trennwand innere Mannlöcher oder herausnehmbare Segmente aufweisen, die es erlauben, innerhalb der Trennwandkolonne von einer Seite der Trennwand auf die andere Seite zu gelangen.

Bezüglich der einsetzbaren trennwirksamen Einbauten in der Trennwandkolonne gibt es grundsätzlich keine Einschränkungen: Hierzu sind sowohl Füllkörper als auch geordnete Packungen oder Böden geeignet. Aus Kostengründen werden bei Kolonnen mit einem Durchmesser über 1,2 Meter in der Regel Böden, bevorzugt Ventil- oder 5 Siebböden, eingesetzt. Bei der Aufarbeitung der wässrigen Zusammensetzung empfiehlt es sich, insbesondere im Trennwandbereich und im gemeinsamen oberen Kolonnenbereich Packungen als Einbauten zu verwenden. Dabei sind geordnete Blech- oder Gewebepackungen mit einer spezifischen Oberfläche von vorzugsweise 100 bis 1000 10 m^2/m^3 , besonders bevorzugt etwa 250 bis 500 m^2/m^3 , besonders geeignet. Im unteren gemeinsamen Teilbereich der Trennwandkolonne können auch vorzugsweise Böden, besonders bevorzugt Ventilböden, eingesetzt werden.

Bei besonders hohen Anforderungen an die Produktreinheit ist es günstig, insbesondere für den Fall, dass Packungen als trennwirksame Einbauten eingesetzt werden, die 15 Trennwand mit einer thermischen Isolierung auszustatten. Eine derartige Ausgestaltung der Trennwand ist beispielsweise in EP 0 640 367 beschrieben. Besonders günstig ist eine doppelwandige Ausführung mit dazwischen liegendem engem Gasraum.

Die Lage der Trennwand in den einzelnen Teilbereichen der Trennwandkolonne ist 20 vorzugsweise so angepasst, dass die Querschnitte von Zulauf- und Entnahmeteil verschiedene Flächen aufweisen.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die wässrige Zusammensetzung vorzugsweise als Zulaufstrom zur Trennwandkolonne teilweise oder vollständig in einem Vorverdampfer vorverdampft und der Kolonne zweiphasig oder in Form eines gasförmigen 25 und eines flüssigen Stromes zugeführt.

Dabei sind die Zulaufstelle und die Seitenabzugsstelle der Trennwandkolonne hinsichtlich der Lage der theoretischen Trennwandstufen vorzugsweise auf unterschiedlicher 30 Höhe in der Kolonne angeordnet, so dass die Zulaufstelle um 1 bis 20, besonders bevorzugt 5 bis 10, theoretische Trennstufen höher oder niedriger angeordnet ist als die Seitenabzugsstelle. Die Zulaufstelle und die Seitenabzugsstelle können aber auch auf gleicher Höhe liegen.

35 Die Flüssigkeitsverteilung in den einzelnen Teilbereichen der Kolonne erfolgt vorzugsweise gezielt ungleichmäßig. In einer solchen Verfahrensvariante ist die Flüssigkeitsverteilung in den einzelnen Teilbereichen der Trennwandkolonne vorzugsweise jeweils getrennt einstellbar. Dadurch kann der Gesamtenergiebedarf, der zur Auftrennung der wässrigen Zusammensetzung benötigt wird, minimiert werden.

Besonders vorteilhaft kann in den Verstärkungsteilen der Trennwandkolonne die Flüssigkeit verstärkt im Wandbereich und in den Abtriebsteilen der Trennwandkolonne reduziert im Wandbereich aufgegeben werden. Hierdurch werden unerwünschte Schleichströme vermieden und die erzielbaren Produktendreinheiten gesteigert.

5

Aus Trennwandkolonnen können, neben einem Kopf- und einem Sumpfprodukt, Seitenprodukte ebenfalls in reiner Form erhalten werden. Bei der Trennung von Mehrstoffgemischen in eine Leichtsieder-, eine Mittelsieder- und eine Hochsiederfraktion werden üblicherweise Spezifikationen betreffend den maximal zulässigen Anteil an 10 Leicht- und Hochsiedern in der Mittelsiederfraktion vorgegeben. Hierbei werden für das Trennproblem kritische Komponenten, so genannte Schlüsselkomponenten, spezifiziert. Dabei kann es sich um eine einzelne Schlüsselkomponente oder um die Summe von mehreren Schlüsselkomponenten handeln. Im vorliegenden Verfahren sind Methanol (Leichtsieder) und Glyoxaldimethylacetal bzw. 2,3-Dimethoxy-1,4-dioxan (Hochsieder), wenn im Kolonnenzulauf vorhanden, Schlüsselkomponenten.

15

In einer bevorzugten Verfahrensvariante wird die Einhaltung der oben genannten Spezifikation bezüglich der Schlüsselkomponenten gewährleistet, in dem das Aufteilungsverhältnis der Flüssigkeit am oberen Ende der Trennwand sowie die Heizleistung der 20 Verdampfer in bestimmter Weise geregelt werden. Dabei wird das Aufteilungsverhältnis der Flüssigkeit am oberen Ende der Trennwand in der Weise eingestellt, dass der Anteil an hochsiedenden Schlüsselkomponenten im Flüssigkeitsrücklauf über den Abtriebsteil des Entnahmeteils 10 bis 80 %, vorzugsweise 30 bis 50 %, des in der Mittelsiederfraktion zugelassenen Grenzwerts beträgt. Die Heizleistung im Sumpfverdampfer 25 der Trennwandkolonne wird vorzugsweise so eingestellt, dass die Konzentration der leichtsiedenden Schlüsselkomponenten in der Flüssigkeit am unteren Ende der Trennwand 10 bis 80 %, vorzugsweise 30 bis 50 %, des im Mittelsiederstrom zugelassenen Grenzwerts beträgt. Entsprechend wird bei dieser Regelung die Flüssigkeitsaufteilung 30 am oberen Ende der Trennwand dahingehend eingestellt, dass bei höheren Gehalten an hochsiedenden Schlüsselkomponenten mehr und bei geringeren Gehalten derselben weniger Flüssigkeit auf den Zulaufteil geleitet wird.

35

Vorzugsweise wird die Heizleistung im Verdampfer so eingestellt, dass die Konzentration an denjenigen Komponenten der Leichtsiederfraktion, für die im Seitenabzug ein bestimmter Grenzwert für die Konzentration erzielt werden soll (Schlüsselkomponenten), am unteren Ende der Trennwand so eingestellt wird, dass die Konzentration an Komponenten der Leichtsiederfraktion in der Flüssigkeit am unteren Ende der Trennwand 10 bis 80 %, vorzugsweise 30 bis 50 %, des Wertes ausmacht, der im Seitenabzugsprodukt erzielt werden soll, und wird die Heizleistung dahingehend eingestellt, 40 dass bei höherem Gehalt an Komponenten der Leichtsiederfraktion die Heizleistung

erhöht und bei niedrigerem Gehalt an Komponenten der Leichtsiederfraktion die Heizleistung verringert wird.

5 Zur Kompensation von Störungen der Zulaufmenge oder der Zulaufkonzentration erweist es sich zudem als vorteilhaft, durch entsprechende Regelvorschriften im Prozessleitsystem sicherzustellen, dass die Mengenströme der Flüssigkeiten, die auf die Verstärkungsteile aufgegeben werden, nie unter 30 % ihres Normalwertes sinken können.

10 In einer bevorzugten Verfahrensvariante kann der Brüdenstrom am unteren Ende der Trennwand so eingestellt werden, dass das Mengenverhältnis des Brüdenstroms im Zulaufteil zum Brüdenstrom im Entnahmeteil 0,5 bis 2, vorzugsweise 0,9 bis 1,1, beträgt. Dieses erfolgt bevorzugt durch die Wahl und/oder Dimensionierung trennwirksamer Einbauten und/oder den Einbau von Druckverlust erzeugenden Einbauten, beispielsweise von Blenden.

15 Zur Entnahme und Aufteilung der Flüssigkeiten am oberen Ende der Trennwand und an der Seitenentnahmestelle eignen sich sowohl innenliegende als auch außerhalb der Kolonne angeordnete Auffangräume für die Flüssigkeit, die die Funktion einer Pumpenvorlage übernehmen oder für eine ausreichend hohe statische Flüssigkeitshöhe 20 sorgen, die eine durch Stellorgane, beispielsweise Ventile, geregelte Flüssigkeitsweiterleitung ermöglichen. Bei der Verwendung von gepackten Kolonnen wird die Flüssigkeit vorzugsweise zunächst in Sammlern gefasst und von dort aus in einen innenliegenden oder außenliegenden Auffangraum geleitet.

25 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die aus dem oberen gemeinsamen Teil der Kolonne ablaufende Flüssigkeit in einem in der Kolonne oder außerhalb der Kolonne angeordneten Auffangraum gesammelt und gezielt durch eine Festeinstellung oder Regelung am oberen Ende der Trennwand so aufgeteilt, 30 dass das Verhältnis des Flüssigkeitsstroms im Zulaufteil zu dem vom Entnahmeteil 0,1 bis 1,0, vorzugsweise 0,2 bis 0,5, beträgt.

35 Dabei wird die Flüssigkeit auf den Zulaufteil vorzugsweise über eine Pumpe gefördert oder über eine statische Zulaufhöhe von mindestens einem Meter mengengeregelt aufgegeben. Dieses erfolgt vorzugsweise über eine Kaskadenregelung in Verbindung mit der Flüssigkeitsstandsregelung in dem Auffangraum.

Die Aufteilung der aus dem Abtriebsteil im Entnahmeteil der Kolonne ablaufenden Flüssigkeit auf den Seitenabzug und auf den Verstärkungsteil der Kolonne erfolgt vor-

zugsweise durch eine Regelung, so dass die auf den Verstärkungsteil aufgegebene Flüssigkeitsmenge nicht unter 30 % des Normalwertes sinken kann.

Vorzugsweise wird mindestens eine Hochsiederfraktion als flüssiger Seitenabzug im unteren Teil der Kolonne, besonders bevorzugt 1 bis 5 theoretischen Stufen über dem Kolonnensumpf, gewonnen. Diese Hochsiederfraktion enthält Glyoxaldimethylacetal, das – zur bevorzugten Herstellung von 1,1,2,2-Tetramethoxyethan – gegebenenfalls in die Herstellung der wässrigen Zusammensetzung, die vorzugsweise gemäß EP 0 847 976 A1 oder EP 1 300 383 A2 erfolgt, zurückgeführt werden kann.

Die Hochsiederfraktion kann somit in einer bevorzugten Ausführungsform des erfundungsgemäßen Verfahrens zumindest teilweise zur Herstellung der wässrigen Zusammensetzung wieder verwendet werden. Alternativ ist es aber auch möglich, die Hochsiederfraktion, die noch einen größeren Anteil an Glyoxaldimethylacetal enthält, vor der Rückführung weiter aufzuarbeiten, um eine reine, wässrige Glyoxaldimethylacetallösung zu erhalten. Hierdurch ist eine Darstellung von Glyoxaldimethylacetal möglich.

Weiter bevorzugt wird der Kolonnensumpf, d. h. nicht der Auslass 1 bis 5 theoretische Stufen über dem Kolonnensumpf, in den Sumpfverdampfer zurückgeführt.

Die Entnahme des Sumpfproduktes erfolgt vorzugsweise temperaturgeregelt, wobei als Regeltemperatur eine Messstelle im unteren gemeinsamen Teilbereich der Kolonne verwendet wird. Diese Messstelle ist vorzugsweise um 3 bis 8, besonders bevorzugt 4 bis 6, theoretische Trennstufen oberhalb des unteren Endes der Kolonne angeordnet. Die temperaturgeregelte Entnahme des Sumpfproduktes ist eine dem Fachmann bekannte Standardregelung für Kolonnen: Bei Unterschreiten einer bestimmten Temperatur im Sumpf wird weniger Sumpfprodukt abgenommen, wodurch der Füllstand ansteigt und mehr Seitenprodukt abgezogen wird. Folglich wandern die Mittelsieder aus dem Sumpf nach oben.

Aus dem Hochsiederabzug der Trennwandkolonne wird vorzugsweise Glyoxaldimethylacetal gewonnen.

Die Mittelsiederfraktion wird an der Seitenabzugsstelle vorzugsweise in flüssiger Form entnommen. Darüber hinaus ist es allerdings auch möglich, dass die Mittelsiederfraktion an der Seitenabzugsstelle in gasförmiger Form entnommen wird.

Die Entnahme der Mittelsiederfraktion an der Seitenabzugsstelle erfolgt dabei vorzugsweise standgeregelt, wobei als Regelgröße der Flüssigkeitsstand im Kolonnen-

sumpf verwendet wird. Die Mittelsiederfraktion enthält im erfindungsgemäßen Verfahren, neben Wasser, 1,1,2,2-Tetramethoxyethan. Falls durch das erfindungsgemäße Verfahren Glyoxaldimethylacetal gewonnen werden soll, kann diese Mittelsiederfraktion vorzugsweise zur Spaltung des 1,1,2,2-Tetramethoxyethans mit einem sauren Ionenaustrauscher kontinuierlich in Kontakt gebracht werden und in die Trennwandkolonne, vorzugsweise in den gegebenenfalls vorgeschalteten Verdampfer, zurückgeführt werden oder aber zu den Umsetzungen gemäß EP 0 847 976 A1 oder EP 1 300 383 A2 verwendet werden, beispielsweise durch Zuführung in die den Umsetzungen vorgeschalteten Entwässe rungen.

10 Auch die Destillatentnahme erfolgt vorzugsweise temperaturgeregt, wobei als Regeltemperatur eine Messstelle im oberen Teilbereich der Kolonne verwendet wird, die um 3 bis 10, besonders bevorzugt 4 bis 6, theoretische Trennstufen unterhalb des oberen Endes der Kolonne angeordnet ist. Das Destillat enthält dabei Methanol.

15 Das am Kopf der Trennwandkolonne erhaltene methanolhaltige Destillat wird in einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens entweder in die Trennwandkolonne zurückgeführt oder zur Herstellung der wässrigen Zusammensetzung wieder verwendet.

20 Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Trennwandkolonne weist am oberen und am unteren Ende der Trennwand vorzugsweise Probenahmemöglichkeiten auf, über die aus der Kolonne kontinuierlich oder in zeitlichen Abständen flüssige und/oder gasförmige Proben entnommen und hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, vorzugsweise gaschromatographisch, untersucht werden können.

25 Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Trennwandkolonnen zur destillativen Aufarbeitung einer wässrigen Zusammensetzung, die 1,1,2,2-Tetramethoxyethan, Glyoxaldimethylacetal und Methanol, enthält.

30 *Zwei thermisch gekoppelte Kolonnen*

35 Erfindungsgemäß ist es auch möglich, anstelle der Trennwandkolonne thermisch gekoppelte Kolonnen einzusetzen. Anordnungen mit thermisch gekoppelten Kolonnen sind hinsichtlich des Energiebedarfs mit einer Trennwandkolonne gleichwertig. Diese Erfindungsvariante bietet sich insbesondere bei Verfügbarkeit von bestehenden Kolonnen aufgrund der Vermeidung von neuen hohen Investitionskosten an. Die geeigneten Formen der Zusammenschaltung können je nach Trennstufenzahl der vorhandenen Kolonne ausgewählt werden.

5 Somit ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur destillativen Aufarbeitung einer wässrigen Zusammensetzung, die 1,1,2,2-Tetramethoxyethan, Glyoxaldimethylacetal und Methanol enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufarbeitung der Zusammensetzung in einer Zusammenschaltung von zwei Destillationskolonnen in Form einer thermischen Kopplung durchgeführt wird.

10 Die zuvor für die Trennwandkolonne aufgeführten Verfahrensmerkmale gelten in analoger Weise auch für die Ausführungsform mit zwei thermisch gekoppelten Kolonnen. Dieses gilt auch für die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendete wässrige Zusammensetzung.

15 Die thermisch gekoppelten Kolonnen können jeweils mit einem eigenen Verdampfer und/oder Kondensator ausgestattet sein. In einer bevorzugten Verfahrensvariante werden in den Verbindungsströmen zwischen den beiden thermisch gekoppelten Kolonnen nur Flüssigkeiten gefördert. Dies ist besonders vorteilhaft, wenn die thermisch gekoppelten Kolonnen mit unterschiedlichen Drücken betrieben werden.

20 In einer bevorzugten Verschaltung der thermisch gekoppelten Kolonnen werden die Leichtsiederfraktion und die Hochsiederfraktion aus unterschiedlichen Kolonnen entnommen, wobei der Betriebsdruck der Kolonne, aus der die Hochsiederfraktion entnommen wird, tiefer eingestellt wird als der Betriebsdruck der Kolonne, aus der die Leichtsiederfraktion entnommen wird, vorzugsweise um 0,5 bis 1 bar.

25 Die erste Kolonne wird vorzugsweise bei einem Druck von 500 bis 1500 mbar, besonders bevorzugt 800 bis 1200 mbar, betrieben. Die Temperatur in der ersten Kolonne beträgt vorzugsweise 45 bis 115 °C, besonders bevorzugt 55 bis 105 °C. Die zweite Kolonne wird vorzugsweise bei einem Druck von 50 bis 500 mbar, besonders bevorzugt 100 bis 200 mbar betrieben. Die Temperatur in der zweiten Kolonne beträgt vorzugsweise 30 bis 105 °C, besonders bevorzugt 45 bis 95 °C.

30 Gemäß einer besonderen Verschaltungsform ist es möglich, den Sumpfstrom der ersten Kolonne in einem Verdampfer teilweise oder vollständig zu verdampfen und anschließend der zweiten Kolonne zweiphasig oder in Form eines gasförmigen oder eines flüssigen Stromes zuzuführen. Darüber hinaus kann es von Vorteil sein, den Zulaufstrom einer Vorverdampfung zu unterziehen und anschließend zweiphasig oder in Form von zwei Strömen der Kolonne zuzuführen. Diese Vorverdampfung bietet sich besonders dann an, wenn der Zulaufstrom größere Mengen an Leichtsiedern enthält. Durch die Vorverdampfung kann der Abtriebsteil der Kolonne wesentlich entlastet werden. Gleiches gilt auch für die oben erwähnte Vorverdampfung bei Trennwandkolonnen.

In der Ausführungsvariante mit thermisch gekoppelten Kolonnen sind die Probenahmемöglichkeiten – vorzugsweise analog zu der Ausführungsform mit der Trennwandkolonne – in den Verbindungsleitungen zwischen den den Teilbereichen der Trennwandkolonne entsprechenden Bereichen der thermisch gekoppelten Kolonnen angeordnet.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von zwei thermisch gekoppelten Kolonnen zur destillativen Aufarbeitung einer wässrigen Zusammensetzung, die 1,1,2,2-Tetramethoxyethan, Glyoxaldimethylacetal und Methanol, enthält. Bezuglich weitergehender Ausführung wird auf das zuvor geschilderte Verfahren verwiesen.

Trennwandkolonne bzw. zwei thermisch gekoppelte Kolonnen

15 Im erfindungsgemäßen Verfahren wird in dem Zulauf der Trennwandkolonne oder der zweiten thermisch gekoppelten Kolonne vorzugsweise Wasser eingespeist, so dass sich eine Diacetalkonzentration im Sumpf der Trennwandkolonne oder der zweiten thermisch gekoppelten Kolonne von weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 20 1 Gew.-%, einstellt. Dieses ist vorteilhaft, um eine im Wesentlichen vollständige Diacetatabtrennung zu erreichen. Hierbei macht man sich zu Nutzen, dass - wie in EP 0 847 976 A1 beschrieben - 1,1,2,2-Tetramethoxyethan und Wasser ein Homoazeotrop ausbilden. Dabei wird in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform das Wasser in den Sumpfverdampferzulauf der Trennwandkolonne oder der zweiten thermisch gekoppelten Kolonne eingespeist. Dieses zugesetzte Wasser kann vorzugsweise zumindest teilweise dem bei der Eindampfung des Glyoxals, das bevorzugt vor der Umsetzung gemäß EP 1 300 383 A2 oder EP 0 847 976 A1 stattfindet, anfallenden Wasserstroms entnommen werden. Alternativ kann auch das bei der sich an die Trennwandkolonne bzw. der zwei thermisch gekoppelten Kolonnen anschließenden Reindestillation des 25 30 1,1,2,2-Tetramethoxyethan anfallende Wasser verwendet werden.

Darüber hinaus wird in einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens handelsübliche, ungefähr 40 %ige Glyoxallösung in den Zulauf der Trennwandkolonne oder der zweiten thermisch gekoppelten Kolonne eingespeist. Dieses 35 kann vorzugsweise über den Sumpfverdampferzulauf erfolgen.

Bei dem Sumpfverdampfer handelt es sich sowohl bei der Ausführungsform mit der Trennwandkolonne als auch bei der Ausführungsform mit den thermisch gekoppelten Kolonnen vorzugsweise um einen Dünnschichtapparat, vorzugsweise um einen Fallfilmverdampfer.

Der aus dem Entnahmeteil der Trennwandkolonne oder dem Seitenaustrag der zweiten thermisch gekoppelten Kolonne erhältliche flüssige oder gasförmige wässrige Seitenaustrag enthaltend 1,1,2,2-Tetramethoxyethan wird vorzugsweise im Anschluss 5 in eine weitere, mit Böden, Packungen oder Füllkörpern ausgerüstete Kolonne eingespeist, in der das Wasser mit Hilfe einer Schleppmitteldestillation entfernt wird. Diese Kolonne weist vorzugsweise 10 bis 40, besonders bevorzugt 10 bis 25, theoretische Trennstufen auf.

10 Das dabei verwendete Schleppmittel wird vorzugsweise aus C₅- bis C₁₀-Kohlenwasserstoffen ausgewählt. Aus dieser zweiten Kolonne wird das 1,1,2,2-Tetramethoxyethan vorzugsweise zumindest teilweise als flüssiger oder gasförmiger Seitenabzug im unteren Teil der Kolonne, vorzugsweise 1 bis 5 theoretische Stufen über dem Kolonnen-15 sumpf, gewonnen. Diese Destillation findet bei Drücken von vorzugsweise 300 bis 1500 mbar, besonders bevorzugt von 400 bis 600 statt. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird der wässrige Seitenaustrag der Trennwandkolonne oder der zweiten thermisch gekoppelten Kolonne im Wesentlichen gasförmig in die Schleppmitteldestillationskolonne eingeleitet, was eine besonders energiesparende Verfahrensweise ist. In diesem Fall wird man den Betriebsdruck der 20 Schleppmitteldestillationskolonne geringer als den der Trennwandkolonne bzw. der zweiten thermisch gekoppelten Kolonne wählen, vorzugsweise um 10 bis 50 mbar. Vorzugsweise wird man in die Verbindungsleitung zwischen den Kolonnen geeignete, dem Fachmann bekannte Regelorgane einbauen, beispielsweise eine Klappe und eine 25 Blende mit entsprechender Differenzdruckmessung, welche die oben beschriebene Regelung der Seitenabzugsmenge erlauben.

Der Sumpfaustrag dieser Schleppmittelkolonne wird vorzugsweise der Zulaufstelle der Trennwandkolonne zugeführt. Dieses kann durch Zuführung in den Reaktoraustrag oder in den vorgewärmten bzw. teilverdampften Kolonnenzulauf erfolgen.

30 Das so gewonnene 1,1,2,2-Tetramethoxyethan weist einen Wassergehalt von vorzugsweise kleiner 1 %, besonders bevorzugt kleiner 0,1 %, auf.

In einer weiteren besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das 35 am Kopf gewonnene Abwasser aus dieser weiteren Kolonne kontinuierlich mit einem sauren Ionenaustauscher in Kontakt gebracht. Die Verweilzeit am Ionenaustauscher beträgt vorzugsweise 1 bis 4 Stunden bei einer Temperatur von 55 bis 100 °C, vorzugsweise 55 bis 80 °C.

Die Erfindung wird im Folgenden anhand der Zeichnungen sowie eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Figur 1 zeigt schematisch eine Trennwandkolonne (TK) mit darin vertikal angeordneter Trennwand (T), welche die Kolonne in einen oberen gemeinsamen Kolonnenteil 1, in einen unteren gemeinsamen Kolonnenteil 6, einen Zulaufteil (2, 4) mit Verstärkungsteil 2 und Abtriebsteil 4 sowie einen Entnahmeteil (3, 5) mit Abtriebsteil 3 und Verstärkungsteil 5 aufteilt. Die Zuführung des aufzutrennenden Gemisches (A B C) erfolgt im mittleren Bereich des Zulaufteils (2, 4). Am Kolonnenkopf wird die Leichtsiederfraktion (A), aus dem Kolonnensumpf die Hochsiederfraktion (C) und aus dem mittleren Bereich des Entnahmeteils (3, 5) die Mittelsiederfraktion (B) abgezogen.

Die Figur 2 zeigt die schematische Darstellung einer Anlage zur destillativen Aufarbeitung der wässrigen Zusammensetzung zur Herstellung von 1,1,2,2,-Tetramethoxyethan und/oder Glyoxaldimethylacetal in einer Trennwandkolonne.

Verdeutlicht wird die Auftrennung des Reaktionsaustrages d in methanolische Leichtsiederfraktionen i und i', das wässrige Diacetal f und Hochsiederfraktion g und g', die, neben anderen Komponenten, das Glyoxaldimethylacetal und nicht umgesetztes Glyoxal enthält. Bei der Aufarbeitung der wässrigen Zusammensetzung kann die Hochsiederfraktion zum größten Teil direkt in die Synthesestufe zurückgeführt werden (Strom g'), was neben einer deutlichen Ausbeuteverbesserung auch eine besonders umwelt- und ressourcenschonende Vorgehensweise ist.

Die wässrige Zusammensetzung, Strom d, wird in einem Vorverdampfer teilweise verdampft, wobei ein zweiphasiger Strom e erhalten wird, der der Trennwandkolonne (TK) zugeführt wird.

Die Trennwandkolonne (TK) ist durch die in Längsrichtung angeordnete Trennwand (T) in die Teilbereiche 1 bis 6 aufgeteilt, d. h. in den oberen gemeinsamen Kolonnenbereich 1, den Zulaufteil mit Verstärkungsteil 2 und Abtriebsteil 4, den Entnahmeteil mit Verstärkungsteil 5 und Abtriebsteil 3 sowie den unteren gemeinsamen Kolonnenbereich 6.

Das wässrige 1,1,2,2-Tetramethoxyethan wird als Seitenaustrag (flüssig oder gasförmig) als Strom f abgenommen. Die Hochsiederausschleusung bzw. -rückführung erfolgt über die Ströme g und g'. Die Leichtsiederausschleusung bzw. -rückführung erfolgt über die Ströme i, i'.

Zusätzlich wird über den Strom m bzw. k über den Verdampferablauf Wasser bzw. wässrige Glyoxallösung in die Trennwandkolonne eingeführt.

In Figur 2 bedeuten ferner a Methanol, b Glyoxallösung, c Reaktorzulauf, B1 gerührter Behälter zur Vorlage des Reaktionsgemisches, P1,3 durchflußgeregelte Pumpe, V Verdampfer, k Verdampferablauf und h Kondensatorabzug.

Ausführungsbeispiel:

10 *Aufbau der Laborapparatur gemäß Figur 2 zur Acetalisierung von Glyoxal*

In einem gerührten Behälter B1 mit ungefähr 0,5 l Volumen wird das Reaktionsgemisch vorgelegt und kontinuierlich mit einer durchflußgeregelten Pumpe (130 g/h) in den auf 15 65 °C temperierten Reaktor dosiert (Strom c). Dieser Rohrreaktor besteht aus einem mantelbeheizten, zehn Meter langen Edelstahlrohr, das mit 620 ml Katalysator (LEWATIT® K2629) gefüllt wurde. Die am Zu- und Ablauf des Reaktors angebrachten Feinfilter mit einer Maschenweite von 140 µm verhindern den Austrag des Katalysators. Der Ablauf dieses Reaktors d wird über eine Leitung in die Zulaufstelle der Trennwandkolonne geführt.

20 Ein Druckhalteventil in dieser Leitung gewährleistet einen konstanten Betriebsdruck im Rektor von etwa 0,5 bar über atmosphärischen Druck.

Die Trennwandkolonne wird bei einem Druck von 500 mbar (absolut) betrieben. Als 25 Trennwandkolonne TK wird eine Glas-Laborkolonne von 50 mm Innendurchmesser eingesetzt, die im Bereich der Trennwand mit einer etwa 80 cm hohen Schüttung von 3 mm-Edelstahlgeweberingen ausgestattet ist. Oberhalb der Trennwand im gemeinsamen Kolonnenbereich 1 ist die Kolonne mit 50 cm einer Laborgewebepackung mit einer spezifischen Oberfläche von etwa 950 m²/m³ bestückt. Unterhalb der Trennwand 30 (Bereich 6) ist die Kolonne mit etwa 20 cm derselben Packung bestückt. Der Zulauf e wurde flüssig in die Mitte des Trennwandbereiches eingespeist, wobei auf eine Vorverdampfung verzichtet wurde.

Der flüssige Seitenabzug f am Entnahmeteil befindet sich auf gleicher Höhe. Oberhalb 35 der Trennwand wird die ablaufende Flüssigkeit in einem Sammler zusammengefasst und durch einen innerhalb der Kolonne montierten Schwenktrichter auf die Zulauf- bzw. Entnahmeseite der Trennwand verteilt. Das Verteilungsverhältnis der Flüssigkeit zwischen Zulauf- und Entnahmeseite beträgt vorteilhaft 1 : 4 bis 1 : 4,5. Die Abnahmeme 40 nge des Seitenstromes wird über den Kolonnensumpf-Füllstand geregelt. Eine zusätzliche Temperaturaufschaltung der unmittelbar unter dem Seitenabzug im Bereich 5

gemessenen Kolonneninnentemperatur verhindert insbesondere bei nicht stationären Betriebszuständen wie An- und Abfahrvorgängen den Austrag nicht spezifikationsgerechter Seitenausträge. Üblicherweise wird am Seitenaustrag eine Temperatur um 80,5 °C beobachtet.

5

Die Kolonneninnentemperatur in der oberen Hälfte des gemeinsamen Kolonnenbereiches 1 wird über eine temperaturgeführte Rücklaufmengenregelung (Strom i) zwischen 47 °C und 49 °C eingestellt. Die Kolonne ist mit einem Kondensator K ausgestattet, der bei etwa 5 °C betrieben wird.

10

Die Kolonne ist mit einem Rotationsfilmverdampfer (4,6 dm²) ausgestattet, der über eine Pumpe beaufschlagt wird. In dessen Zulauf können über eine Wagensteuerung Wasser und/oder wässrige Glyoxallösung (Strom m) eindosiert werden. Der Abzug der Hochsiederfraktion g' erfolgt temperaturgeregt bei etwa 92 °C im Kolonnensumpf.

15

Sumpf- und Kopfablauf (Ströme g' bzw. i') der Destillationskolonne werden in den Vorlagebehälter B1 zurückgeführt. Die gesamte Kolonne ist mit adiabaten Schutzheizungen ausgerüstet.

Beispiel

20

In den Sumpfverdampfer V der Trennwandkolonne wird innerhalb 24 Stunden 418 g einer 40,7 %igen Glyoxallösung, die unter anderem 1 % Ethylenglykol enthält, sowie 324 g destilliertes Wasser (Strom m) eindosiert. Sumpf- und Kopfablauf (Ströme g' bzw. i') der Destillationskolonne werden in den Vorlagebehälter B1 zurückgeführt. Als

25

Hochsiederstrom g wird eine Menge von 30 g innerhalb 24 Stunden ausgeschleust, was nötig ist, um eine Aufpegelung von Hochsiedern einzuschränken. Die durch die Reaktion verbrauchte Methanolmenge von 371 g wird standgeregelt in den Vorlagebehälter B1 dosiert (Strom a). Durch mehrere Tage kontinuierlichen Betriebes werden zuvor stationäre Bedingungen in der Laborapparatur sichergestellt. Die gewonnenen 30 Austräge werden gaschromatographisch analysiert und der Gehalt an Glyoxal titrimetrisch bestimmt.

Bei den oben beschriebenen Versuchsbedingungen werden am Seitenabzug f der Trennwandkolonne 1045 g einer wässrigen TME-Lösung erhalten, die neben 37,6

35

Gew.-% 1,1,2,2-Tetramethoxyethan, Spuren an Methanol und anderen Nebenkomponenten, auch 0,15 % 2,3-Dimethoxy-1,4-dioxan enthält. Das ergibt Molausbeuten von 89 % der Theorie bezüglich Glyoxal und 91 % bezüglich Methanol.

Im Zulaufstrom e zur Trennwandkolonne werden neben Methanol in einer Stichprobe unter anderem 12,4 Gew.-% 1,1,2,2-Tetramethoxyethan, 8,2 % Wasser, 3,2 % Dimethoxydioxan und 1 % Glyoxal analysiert. In einer Stichprobe des Leichtsiederabzu-

40

ges i' wird 99,5 Gew.-% Methanol und neben 0,2 % Wasser Spuren von anderen Leichtsiedern analysiert. Im ausgeschleusten Hochsiederstrom g werden unter andrem 26 Gew.-% Glyoxaldimethylacetal, 24 Gew.-% Glyoxal, 20 Gew.-% Wasser, 11,6 Gew.-% Dimethoxydioxan und neben Spuren an 1,1,2,2-Tetramethoxyethan noch 5 sonstige, teilweise unbekannte Hochsieder gefunden.

In einer weiteren mit ca. 1,80 m einer Laborgewebepackung von 950 m²/m³ spezifischer Oberfläche ausgestatteten, kontinuierlich zu betreibenden Laborkolonne von 40 mm Innendurchmesser werden die gesammelten Seitenausträge der Trennwandkolonne einer Schleppmitteldestillation bei 500 mbar unterzogen. Auch diese Kolonne ist mit 10 einem ölbeheizten Rotationsfilmverdampfer (4,6 dm²) ausgestattet und mit adiabaten Schutzheizungen ausgerüstet.

Der Zulauf wird dabei so aufgegeben, dass der Abtriebsteil dieser Kolonne eine Länge 15 von 80 cm aufweist.

Als Hilfsstoff wird Methylcyclohexan eingesetzt. Die am Kopf der Kolonne entnommenen wasserhaltigen Brüden werden nach Kondensation in einen Phasenscheider eingeleitet. Die organische Phase wird wieder der Kolonnen als Rücklauf zugeführt und 20 die schwerere wässrige Phase entfernt. Am Sumpf wird das reine 1,1,2,2-Tetramethoxyethan über eine Füllstandsregelung gewonnen. Die Reinheit des Produktes wird durch eine Temperaturregelung im unteren Teil der Kolonne sichergestellt, die auf die Verdampferheizung wirkt. Typischerweise beträgt die Sumpftemperatur 135 °C, während am Kopf der Kolonne 61 °C gemessen werden. Die Austräge werden gaschromatographisch 25 analysiert.

So werden beispielsweise innerhalb von 53 Stunden aus 8032 g einer wässrigen Lösung, die 37,2 Gew.-% 1,1,2,2-Tetramethoxyethan und 0,2 Gew.-% Dimethoxydioxan enthält, 2921 g eines reinen 1,1,2,2-Tetramethoxyethans von 99,3 Gew.-% erhalten, 30 das neben 0,6 Gew.-% 2,3-Dimethoxy-1,4-dioxan lediglich Spuren an Wasser und anderen Komponenten enthält. Im wässrigen Kopfaustrag sind neben einer geringen Methanolmenge (< 0,1 Gew.-%) Spuren an Methylcyclohexan und 220 ppm Glyoxaldimethylacetal nachweisbar.

35 In einer weiteren Apparatur, die im Wesentlichen aus einem temperierbaren, 4 m langen Doppelmantelrohr besteht, welches mit 250 ml Katalysator (LEWATIT®K2629) gefüllt ist, wird ein Teil des oben gewonnenen, wässrigen Kopfaustrages weiterbehandelt. Am Zu- und Ablauf dieses Reaktors sind wiederum Filter montiert, um den Austrag des Katalysators zu verhindern.

Dabei werden kontinuierlich 62 ml/h des wässrigen Austrages bei Umgebungsdruck durch die Katalysatorschüttung gepumpt. Bei einer mittleren Reaktortemperatur von 70 °C konnte der Glyoxaldimethylacetalgehalt auf Werte < 10 ppm abgereichert werden, was der Nachweisgrenze der verwendeten gaschromatographischen Methode entspricht.

Patentansprüche

1. Verfahren zur destillativen Aufarbeitung einer wässrigen Zusammensetzung, die 1,1,2,2-Tetramethoxyethan, Glyoxaldimethylacetal und Methanol enthält, da-

5 durch gekennzeichnet, dass die Aufarbeitung der Zusammensetzung unter Ausbildung von mindestens einer Leichtsiederfraktion, mindestens einer Mittelsiederfraktion und mindestens einer Hochsiederfraktion in einer Trennwandkolonne erfolgt, in der eine Trennwand in Kolonnenlängsrichtung unter Ausbildung eines oberen gemeinsamen Kolonnenbereiches, eines unteren gemeinsamen Kolonnenbereiches, eines Zulaufteils mit Verstärkungsteil und Abtriebsteil sowie eines Entnahmeteils mit Verstärkungsteil und Abtriebsteil angeordnet ist, wobei die Trennwand zwischen dem oberen und dem unteren gemeinsamen Kolonnenbereich angeordnet ist und die wässrige Zusammensetzung in den mittleren Bereich des Zulaufteils zugeführt wird, mindestens eine Mittelsiederfraktion enthaltend wässriges 1,1,2,2-Tetramethoxyethan als Seitenabzug aus dem mittleren Bereich des Entnahmeteils, mindestens eine Hochsiederfraktion enthaltend Glyoxaldimethylacetal aus dem unteren gemeinsamen Kolonnenbereich und mindestens eine Leichtsiederfraktion enthaltend Methanol aus dem oberen gemeinsamen Kolonnenbereich gewonnen wird.

20

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

25 - der obere gemeinsame Teilbereich 5 bis 50 % der Gesamtzahl der theoretischen Trennstufen der Trennwandkolonne aufweist,

- der Verstärkungsteil des Zulaufteils 5 bis 50 % der Gesamtzahl der theoretischen Trennstufen der Trennwandkolonne aufweist,

30 - der Abtriebsteil des Zulaufteils 5 bis 50 % der Gesamtzahl der theoretischen Trennstufen der Trennwandkolonne aufweist,

- der Abtriebsteil des Entnahmeteils 5 bis 50 % der Gesamtzahl der theoretischen Trennstufen der Trennwandkolonne aufweist,

35 - der Verstärkungsteil des Entnahmeteils 5 bis 50 % der Gesamtzahl der theoretischen Trennstufen der Trennwandkolonne aufweist und

- der untere gemeinsame Teil 5 bis 50 % der Gesamtzahl der theoretischen Trennstufen der Trennwandkolonne aufweist,

40

wobei die Gesamtzahl der theoretischen Trennstufen der Trennwandkolonne 100 % beträgt.

45 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Hochsiederfraktion als flüssiger Seitenabzug im unteren Teil der Kolonne 1

bis 5 theoretischen Trennstufen über dem Kolonnensumpf gewonnen wird, die Glyoxaldimethylacetal enthält.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass aus
5 mindestens einem Hochsiederabzug der Trennwandkolonne Glyoxaldimethylace-
tal isoliert wird.

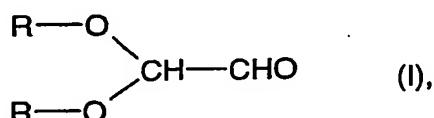
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die
10 Mittelsiederfraktion an der Seitenabzugsstelle in flüssiger oder gasförmiger Form
entnommen wird und 1,1,2,2-Tetramethoxyethan enthält.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die
15 wässrige Zusammensetzung einen oder mehrere der folgenden Gehalte auf-
weist, deren Summe 100 Gew.-% nicht übersteigt:

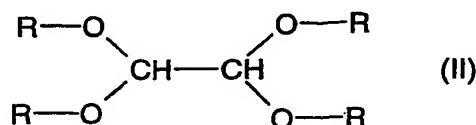
- 15 - 8 bis 28 Gew.-% 1,1,2,2-Tetramethoxyethan
- 2 bis 12 Gew.-% Glyoxaldimethylacetal
- 20 - 40 bis 80 Gew.-% Methanol
- 5 bis 18 Gew.-% Wasser.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die
25 wässrige Zusammensetzung durch Umsetzung von 40 bis 75 gew.-%igem wäss-
rigem Glyoxal mit Methanol in Gegenwart eines sauren Katalysators erhalten
wird, wobei man eine flüssige Mischung, die zu Beginn der Reaktion Methanol
und Glyoxal im Molverhältnis von wenigstens 15 : 1 sowie Wasser in einer Kon-
zentration von nicht mehr als 8 Gew.-% enthält, solange mit dem sauren Kataly-
30 sator in Kontakt belässt, bis die Konzentration des gebildeten 1,1,2,2-
Tetramethoxyethans in der Reaktionsmischung wenigstens 70 % der Gleichge-
wichtskonzentration erreicht hat, ohne dass zuvor mehr als 5 Gew.-% des Me-
thanols abdestilliert wurden.

35 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die
wässrige Zusammensetzung bei der Herstellung von Glyoxalmonoacetalen der
allgemeinen Formel (I) erhalten wird



wobei in dem Verfahren eine Mischung aus 20 bis 60 gew.-%igem wässrigem Glyoxal und Glyoxalbisacetalen der allgemeinen Formel (II),



5

in Anwesenheit eines sauren Katalysators mit einem Überschuss an einem einwertigen Alkohol ROH, bis zur Erreichung des Reaktionsgleichgewichts umgesetzt wird.

10 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der flüssige oder gasförmige wässrige Seitenaustrag der Trennwandkolonne, der den Großteil des 1,1,2,2-Tetramethoxyethans enthält, in eine weitere, mit Böden, Packungen oder Füllkörpern ausgerüstete Kolonne eingespeist wird, in der das Wasser mit Hilfe einer Schleppmitteldestillation entfernt wird.

15

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das 1,1,2,2-Tetramethoxyethan zumindest teilweise als flüssiger oder gasförmiger Seitenabzug im unteren Teil der Kolonne, vorzugsweise 1 bis 5 theoretische Stufen über dem Kolumnensumpf, gewonnen wird und/oder der Sumpfabzug dieser Kolonne der Zulaufstelle der Trennwandkolonne oder der ersten thermischen Kolonne zugeführt wird.

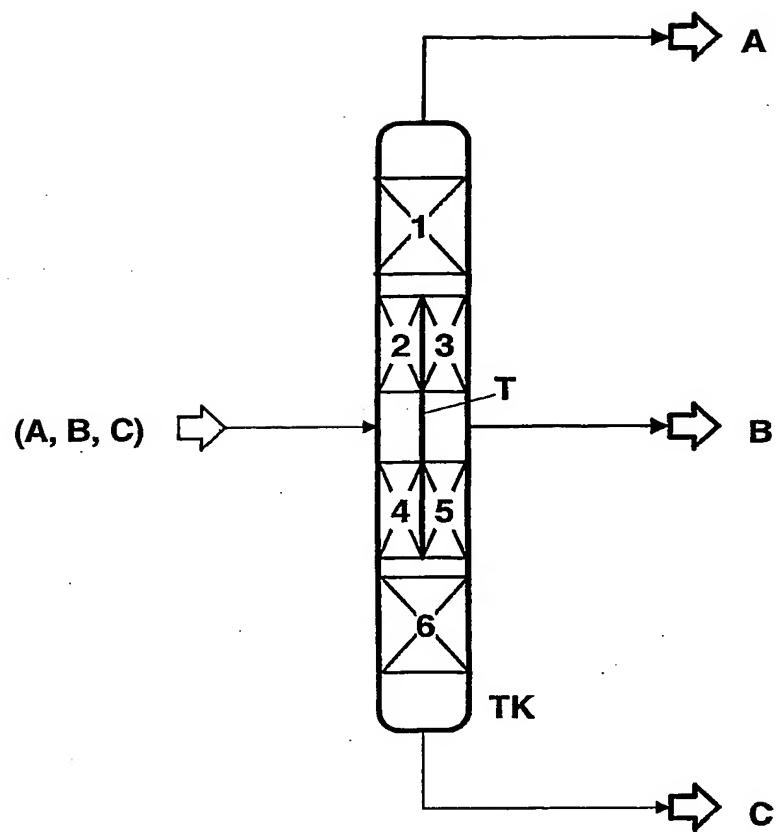
20

11. Verfahren zur destillativen Aufarbeitung einer wässrigen Zusammensetzung, die 1,1,2,2-Tetramethoxyethan, Glyoxaldimethylacetal und Methanol enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufarbeitung der Zusammensetzung entsprechend dem in den Ansprüchen 1 bis 10 definierten Verfahren in einer Zusammenschaltung von zwei Destillationskolonnen in Form einer thermischen Koppelung, die der Trennwandkolonne entspricht, durchgeführt wird.

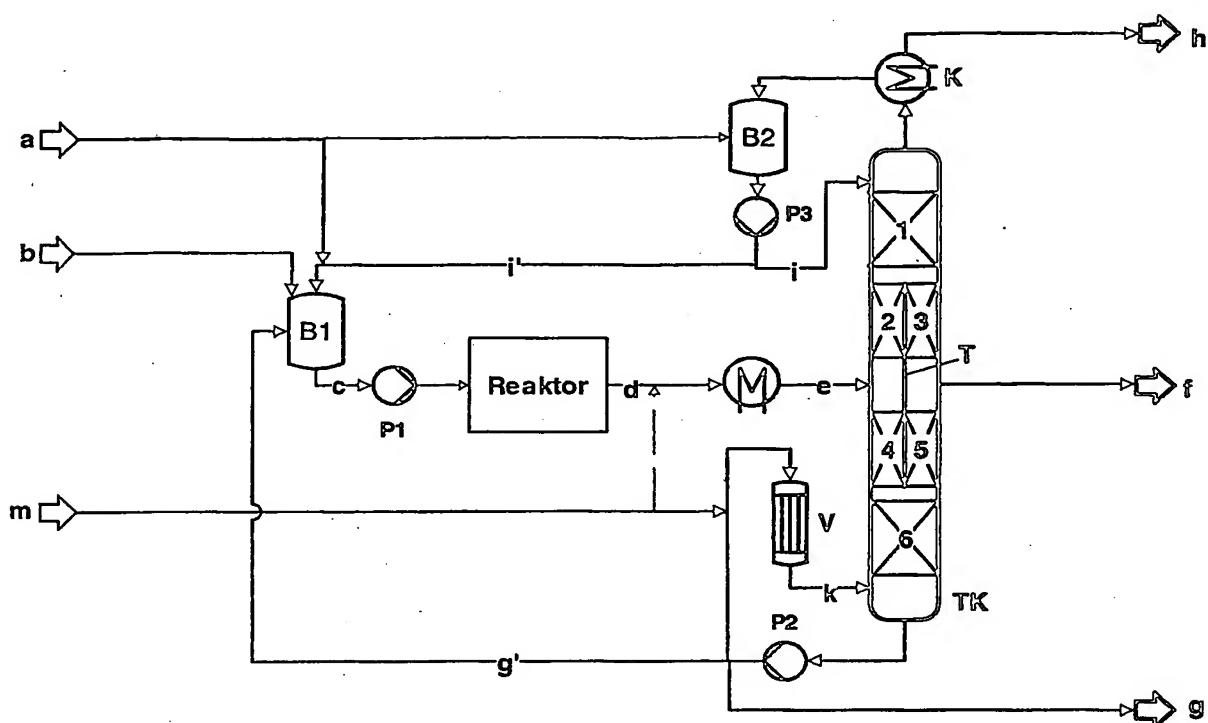
30

30 12. Verwendung von Trennwandkolonnen zur destillativen Aufarbeitung einer wässrigen Zusammensetzung, die 1,1,2,2-Tetramethoxyethan, Glyoxaldimethylacetal und Methanol enthält.

Figur 1:



Figur 2:



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/009832

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C41/50 C07C41/58 C07C43/303 C07C45/71 C07C45/82

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 847 976 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 17 June 1998 (1998-06-17) cited in the application the whole document	1-12
A	EP 1 300 383 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 9 April 2003 (2003-04-09) cited in the application page 6, lines 30-42, paragraphs 42,43; claims	1-12
A	US 5 426 239 A (DRESSAIRE ET AL) 20 June 1995 (1995-06-20) abstract; claims; example 1	1-12
A	EP 0 804 951 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 5 November 1997 (1997-11-05) page 2, columns 1-2	1-12
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 January 2005

Date of mailing of the international search report

07/02/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kiernan, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/009832

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	DE 102 09 195 A1 (BASF AG) 18 September 2003 (2003-09-18) page 7, lines 16-27, paragraphs 71,72	1,5,9,12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/009832

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0847976	A 17-06-1998		DE 19651325 A1 US 6013842 A CN 1184801 A ,C DE 59703903 D1 EP 0847976 A1 JP 10182540 A	18-06-1998 11-01-2000 17-06-1998 02-08-2001 17-06-1998 07-07-1998
EP 1300383	A 09-04-2003		DE 10149063 A1 CA 2405920 A1 CN 1412170 A EP 1300383 A2 JP 2003176248 A NO 20024707 A US 2003069451 A1	17-04-2003 05-04-2003 23-04-2003 09-04-2003 24-06-2003 07-04-2003 10-04-2003
US 5426239	A 20-06-1995		FR 2700535 A1 CA 2112869 A1 DE 69308810 D1 DE 69308810 T2 EP 0607722 A1 FI 940265 A JP 3597551 B2 JP 6234689 A NO 940171 A ,B ,	22-07-1994 20-07-1994 17-04-1997 19-06-1997 27-07-1994 20-07-1994 08-12-2004 23-08-1994 20-07-1994
EP 0804951	A 05-11-1997		DE 19617210 A1 CA 2203821 A1 CN 1177513 A ,C DE 59708164 D1 EP 0804951 A2 ES 2183038 T3 JP 10033901 A US 5914012 A	06-11-1997 30-10-1997 01-04-1998 17-10-2002 05-11-1997 16-03-2003 10-02-1998 22-06-1999
DE 10209195	A1 18-09-2003		NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

DE/EP2004/009832

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C07C41/50 C07C41/58 C07C43/303 C07C45/71 C07C45/82

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 847 976 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 17. Juni 1998 (1998-06-17) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-12
A	EP 1 300 383 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 9. April 2003 (2003-04-09) in der Anmeldung erwähnt Seite 6, Zeilen 30-42, Absätze 42, 43; Ansprüche	1-12
A	US 5 426 239 A (DRESSAIRE ET AL) 20. Juni 1995 (1995-06-20) Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiel 1	1-12
A	EP 0 804 951 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 5. November 1997 (1997-11-05) Seite 2, Spalten 1-2	1-12
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28. Januar 2005

07/02/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kiernan, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

P/EP2004/009832

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
P,X	DE 102 09 195 A1 (BASF AG) 18. September 2003 (2003-09-18) Seite 7, Zeilen 16-27, Absätze 71,72	1,5,9,12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/009832

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0847976	A	17-06-1998	DE	19651325 A1		18-06-1998
			US	6013842 A		11-01-2000
			CN	1184801 A ,C		17-06-1998
			DE	59703903 D1		02-08-2001
			EP	0847976 A1		17-06-1998
			JP	10182540 A		07-07-1998
EP 1300383	A	09-04-2003	DE	10149063 A1		17-04-2003
			CA	2405920 A1		05-04-2003
			CN	1412170 A		23-04-2003
			EP	1300383 A2		09-04-2003
			JP	2003176248 A		24-06-2003
			NO	20024707 A		07-04-2003
			US	2003069451 A1		10-04-2003
US 5426239	A	20-06-1995	FR	2700535 A1		22-07-1994
			CA	2112869 A1		20-07-1994
			DE	69308810 D1		17-04-1997
			DE	69308810 T2		19-06-1997
			EP	0607722 A1		27-07-1994
			FI	940265 A		20-07-1994
			JP	3597551 B2		08-12-2004
			JP	6234689 A		23-08-1994
			NO	940171 A ,B,		20-07-1994
EP 0804951	A	05-11-1997	DE	19617210 A1		06-11-1997
			CA	2203821 A1		30-10-1997
			CN	1177513 A ,C		01-04-1998
			DE	59708164 D1		17-10-2002
			EP	0804951 A2		05-11-1997
			ES	2183038 T3		16-03-2003
			JP	10033901 A		10-02-1998
			US	5914012 A		22-06-1999
DE 10209195	A1	18-09-2003	KEINE			